

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117855

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-308521

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 06.10.2000

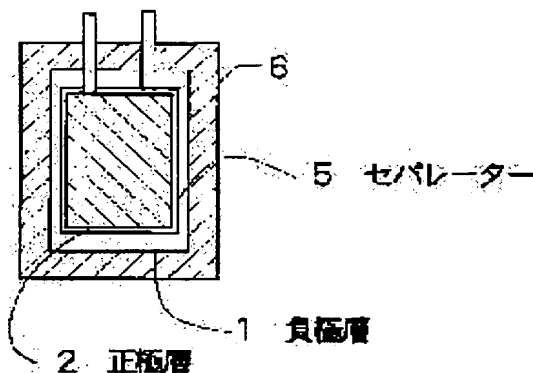
(72)Inventor : SATO MASAHARU
NAKAHARA KENTARO
MORIOKA YUKIKO
SAKAUCHI YUTAKA
IWASA SHIGEYUKI

(54) SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new secondary battery which has high energy density, large capacity, and excellent stability.

SOLUTION: In the secondary battery using oxidation-reduction reaction of the active material in the charging/discharging process, the secondary battery containing the organic compound which is processed by electricity-discharging, is manufactured by the manufacturing method including a process in which the organic compound is made to an active material by the electricity-discharging processing, as the active material for a positive electrode or a negative electrode, or either one of them. Thus, the secondary battery, which can perform charging/discharging of electricity with high energy density, and has excellent stability and safety with large capacity, and its simple manufacture, can be attained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H01M 4/60		H01M 4/60	5H029
4/02		4/02	B 5H050
4/04		4/04	A
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z
		審査請求 未請求 請求項の数12	〇 L (全12頁)

(21) 出願番号 特願2000-308521 (P 2000-308521)

(22) 出願日 平成12年10月6日(2000.10.6)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 佐藤 正春

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 中原 謙太郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

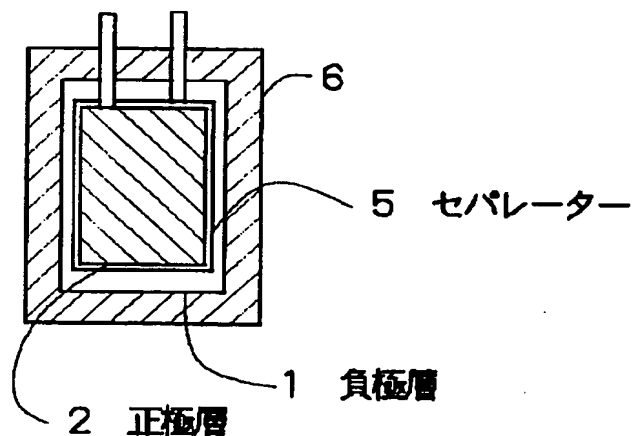
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた新規な二次電池およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池において、正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として、放電処理した有機化合物を含有する二次電池を、放電処理による有機化合物の活物質化工程を含む製造方法で製造することにより、充放電を高エネルギー密度で行うことが可能な、大容量で安定性、安全性に優れた二次電池、およびその簡便なる製造が可能となる。

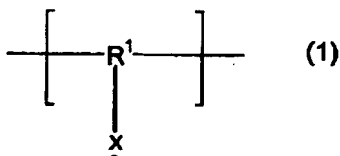


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池において、正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として、放電処理した有機化合物を含有することを特徴とする二次電池。

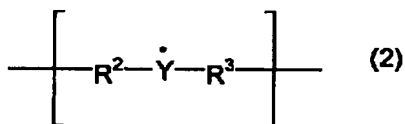
【請求項 2】 前記放電処理した有機化合物が、下記一般式 (1) および一般式 (2) あるいはいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む高分子ラジカル化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

【化 1】



【一般式 (1) 中、置換基 R^1 は、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、X はオキシラジカル基、ニトロキシラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、炭素ラジカル基、またはホウ素ラジカル基である。】

【化 2】



【一般式 (2) 中、 R^2 および R^3 は相互に独立であり、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Y はニトロキシラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、または炭素ラジカル基である。】

【請求項 3】 前記放電処理した有機化合物が、その酸化還元反応を利用した充放電過程においてラジカル化合物を形成することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】 前記放電処理した有機化合物の電子スピン共鳴スペクトルにおけるスピン濃度が 10^2 ° スピン/g 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項 5】 前記二次電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項 6】 活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池の製造方法において、放電処理による有機化合物の活物質化工程と、電極の形成工程と、エージング工程と、

を含むことを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項 7】 前記電極の形成工程が、前記有機化合物にバインダーおよび溶剤を混合して塗料

を作製する工程と、

前記塗料を集電体に塗布して集電体上に有機化合物層を形成する工程と、

を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 8】 前記活物質化工程を、前記塗料を作製する工程の前に行うことを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 9】 前記活物質化工程を、前記有機化合物層を形成する工程の後で行うことを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 10】 前記エージング工程が加熱処理であることを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 11】 前記放電処理がコロナ放電処理、プラズマ処理またはスパッタ処理であることを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 12】 前記プラズマ処理がラジオ波低温プラズマ処理またはマイクロ波低温プラズマ処理であることを特徴とする請求項 11 に記載の二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池、およびその製造方法に関する。より詳細には、活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池であって、主な活物質として放電処理した有機化合物を含むとともに、エネルギー密度が大きく、安定性および安全性に優れた二次電池、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ノート型パソコン、携帯電話などの急速な市場拡大に伴い、これらに用いられるエネルギー密度が大きな小型大容量電池への要求が高まっている。そして、この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体としてその電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。中でも、リチウムイオン二次電池は安定性に優れたエネルギー密度の大きな大容量電池として種々の電子機器に利用されている。このようなリチウムイオン二次電池で、例えば、活物質として正極にリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素が用いられており、これらの活物質に対するリチウムイオンの挿入反応および脱離反応を利用して充放電を行っている。

【0003】 しかしながら、このリチウムイオン二次電池は、正極の活物質として比重の大きい遷移金属酸化物を用いているため、単位質量当たりの電池容量が充分ではないという問題があった。

【0004】 そこで、より軽量の電極材料を用いて大容量電池を開発しようとする試みが検討されてきた。例えば、米国特許第 4,833,048 号公報、および特許第 2715778

号公報には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を正極の活物質に用いた電池が開示されている。これはジスルフィド結合の生成および解離に基づく有機化合物の電気化学的な酸化還元反応を電池の原理として利用したものである。しかしながら、この電池は硫黄や炭素といった比重の小さい元素を主成分とする有機化合物を電極材料として用いているので、高エネルギー密度の大容量電池を構成するという点においては一定の効果が得られるものの、解離したジスルフィド結合の再度結合効率が小さく、充電状態または放電状態における安定性が不十分であるという問題があった。

【0005】また、同じく有機化合物を活物質に利用した電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。これは導電性高分子に対する電解質イオンのドーブ反応および脱ドーブ反応を原理とした電池である。なお、ここで述べるドーブ反応とは、導電性高分子の電気化学的な酸化反応または還元反応によって生じる荷電ソリトンやポーラロン等のエキシトンを対イオンによって安定化させる反応と定義され、一方、脱ドーブ反応とは、ドーブ反応の逆反応、すなわち、対イオンによって安定化されたエキシトンを電気化学的に酸化または還元する反応と定義される。

【0006】米国特許第4,442,187号公報には、このような導電性高分子を正極または負極の活物質とする電池が開示されている。この電池は、炭素や窒素といった比重の小さい元素のみからなる有機化合物を電極材料に用いているため、大容量の電池として開発が期待されていた。しかしながら、導電性高分子には、電気化学的な酸化還元反応によって生じるエキシトンが π 電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが相互作用するという性質があり、発生するエキシトンの濃度にも限界が生じるため、電池の容量が制限されるという問題があった。したがって、このような導電性高分子を電極材料とする電池では、電池の軽量化という点では一定の効果が得られるものの、電池の大容量化という点においては、依然として不十分であった。

【0007】一方、各種材料の表面処理方法の一つとして、放電処理技術が開発されている。この技術は、一般にコロナ放電処理、プラズマ放電処理およびスパッタリング処理等によって基材表面の濡れ性や接着性を改善しようとするものであり、様々な分野で工業的に実施されている。

【0008】二次電池の分野でも、このような放電処理を用いることによって電池の繰り返し寿命や安定性を改善しようとする試みが行われている。例えば、特開平7-183027号公報には、炭素質負極材料をコロナ処理することによって、0℃以下での放電容量の劣化を改善する電池の製造方法が開示されている。また、特開平7-105938号公報には、プラズマ処理した炭素粉末を負極材料とする電池の製造方法が開示されている。すなわち、この方

法ではプラズマ処理によって炭素粉末の濡れ性を改善することによって、その分散性の不足による電池容量の低下を抑制するというものである。さらに、特開平6-196154号公報、特開平6-223820号公報、特開平10-284079号公報、および特開平11-317217号公報には、電極、あるいは活物質表面をプラズマ処理して電解質や溶媒との副反応を抑えることによって、安定性が改善された電池が開示されている。

【0009】しかしながら、これらの放電処理では、電池の安定性等を改善するという点では一定の効果が得られるものの、電池の大容量化という点では十分な効果が得られなかった。

【0010】以上述べたように、大容量の電池を実現するために、様々な種類の電池が提案されているが、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池、およびそのような電池を簡便に製造する方法については、未だ確立されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、正極の活物質として遷移金属酸化物を用いるリチウムイオン電池では、元素の比重が大きいため、現状を上回る大容量電池の製造が原理的に困難であった。また、電極や活物質を放電処理する方法も行われているが、電池の大容量化という観点からは効果が得られなかった。そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、電気化学的に不活性であり、これまでに電極活物質として利用することができなかった有機化合物が、放電処理されることにより、電気化学的な酸化還元反応を行うことが可能となり、電池の活物質として利用できることを見出した。したがって、本発明は、このような特定の有機化合物を電極の活物質として用いることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池、およびそのような二次電池が簡便かつ、効率的に得られる製造方法を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明によれば、活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池において、正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として、放電処理した有機化合物を含有する二次電池が提供される。このように構成することにより、放電処理した有機化合物を容易に活物質として用いることができるとともに、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に得ることができる。

【0013】なお、一般に放電とは、電池やコンデンサーなどの帯電体が系外に電流を流してエネルギーを失うという意味と、通常の状態では絶縁物である物体に高電圧を印加した場合に、電子がだれのような電離現象によって荷電粒子が急激に増殖されて大きな電流が発生するという意味の2つの意味がある。本発明における放電

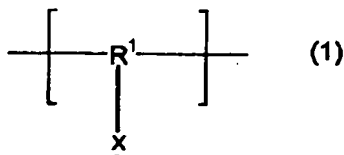
は、電離現象で電流が発生する後者の意味としての放電現象を利用したものである。

【0014】また、本発明を構成するにあたり、放電処理した有機化合物が、下記一般式(1)および一般式

(2) あるいはいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む高分子ラジカル化合物であることが好ましい。

【0015】

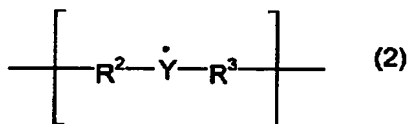
【化3】



【0016】[一般式(1)中、置換基 R^1 は、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Xはオキシラジカル基、ニトロキシルラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、炭素ラジカル基、またはホウ素ラジカル基である。]

【0017】

【化4】



【0018】[一般式(2)中、 R^2 および R^3 は相互に独立であり、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Yはニトロキシルラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、または炭素ラジカル基である。]

【0019】このように構成することにより、高分子ラジカル化合物中のラジカル部位でのみ酸化還元反応が進行するため、サイクル特性が活物質の拡散に依存しない安定性に優れた二次電池を容易に得ることができる。またこのような構造単位を有する高分子ラジカル化合物では、反応する不対電子がラジカル原子に局在化して存在する結果、反応部位の濃度を増大させることができるため、高エネルギー密度、かつ大容量の二次電池を得ることができる。

【0020】なお、一般に、ラジカルは不対電子を有する反応性に富んだ化学種であり、周囲の物質との相互作用によって、ある程度の寿命をもって消失するものが多いが、共鳴効果や立体障害、溶媒和の状態によっては安定ラジカル種となるものもある。また、有機化合物表面に生成したラジカルは内部に拡散することも考えられる。

【0021】また、本発明の二次電池を構成するにあたり、放電処理した有機化合物が、その酸化還元反応を利用した充放電過程においてラジカル化合物を形成するこ

とが好ましい。このように構成することにより、質量の小さい炭素、水素、および酸素等の元素からなる有機化合物からラジカル化合物が形成されるため、単位質量当たりのエネルギー密度が大きな二次電池を容易に得ることができる。

【0022】また、本発明の二次電池を構成するにあたり、放電処理した有機化合物の電子スピン共鳴(以下、ESRと略記する。)スペクトルにおけるスピン濃度が 10^{20} スピン/g以上であることが好ましい。このように構成することにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に得ることができる。なお、上記の安定ラジカル種は、一般的にESRスペクトルにおけるスピン濃度が長時間にわたって $10^{19} \sim 10^{23}$ スピン/gの範囲内にあることが知られている。

【0023】また、本発明の二次電池を構成するにあたり、かかる二次電池がリチウムイオン二次電池であることが好ましい。このように構成することにより、安定性に優れた大容量の二次電池を得ることができる。

【0024】なお、本発明では、放電処理した有機化合物を電極の活物質として用いるが、上述のように、炭素材料等の活物質に放電処理を行うことによってその濡れ性等を改善しようとする試みは従来技術として既に行われている。したがって、例えば、活物質層を構成するバインダー等に有機化合物を用いた場合には、結果として放電処理された有機化合物が生成する可能性も考えられるが、従来の電池の電極層に含まれる有機化合物は少なく、数wt.%程度に過ぎない。すなわち、そのような有機化合物に放電処理を行った場合であっても、得られる電池の容量やエネルギー密度はほとんど変化せず、本発明のような特有の効果は得られないと考えられる。

【0025】一方、本発明の二次電池は、放電処理した有機化合物を主な活物質としているので、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に得ることができる。また、本発明において活物質層全体に対する放電処理した有機化合物の量は、この材料が主な活物質となり得る量であれば特に限定されないが、一般には、大容量化や高エネルギー密度化が顕著となる10wt.%以上で行われる。

【0026】また、本発明の別の態様は、活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池の製造方法であって、放電処理による有機化合物の活物質化工程と、電極の形成工程と、エージング工程とを含むことを特徴としている。このようにすることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に製造することができる。

【0027】また、本発明の二次電池の製造方法を実施するにあたり、上記電極の形成工程に、有機化合物にバインダーおよび溶剤を混合して塗料を作製する工程と、上記塗料を集電体に塗布して集電体上に有機化合物層を

10

20

30

40

50

形成する工程とを含むことが好ましい。このようにすることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に製造することができる。

【0028】また、本発明の二次電池の製造方法を実施するにあたり、上記活物質化工程を上記塗料を作成する工程の前に行うか、または上記有機化合物層を形成する工程の後で行うことが好ましい。このようにすることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に製造することができる。

【0029】また、本発明の二次電池の製造方法を実施するにあたり、上記エージング工程が加熱処理であることが好ましい。このようにすることにより、放電処理によって生成したラジカル化合物を安定化させることができる。

【0030】また、本発明の二次電池の製造方法を実施するにあたり、上記放電処理がコロナ放電処理、プラズマ処理またはスパッタ処理であることが好ましい。このようにすることにより、有機化合物の放電処理を効率的に行うことができる。

【0031】また、本発明の二次電池の製造方法を実施するにあたり、上記プラズマ処理がラジオ波低温プラズマ処理またはマイクロ波低温プラズマ処理であることが好ましい。このようにすることにより、有機化合物の放電処理を効率的に行うことができる。

【0032】

【発明の実施の形態】
【二次電池】本発明の二次電池の実施形態は、例えば、図1に示すように、負極層1と正極層2とを、電解質を含んだセパレーター5を介して重ね合わせた構成を有している。本発明では、負極層1ま

たは正極層2に用いられる活物質が、放電処理した有機化合物である。また、図2に積層型電池の断面図を示すが、その構造は負極集電体3、負極層1、電解質を含んだセパレーター5、正極層2、および正極集電体4を順に重ね合わせた構造を有している。本発明では正極層、および負極層の積層方法は特に限定されず、多層積層したものや集電体の両面に積層したものを組み合わせたもの、巻回したもの等が利用できる。

【0033】(1) 活物質

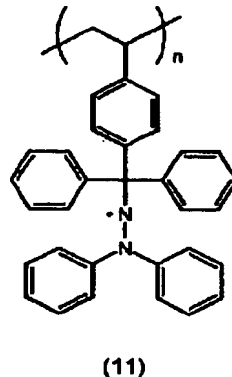
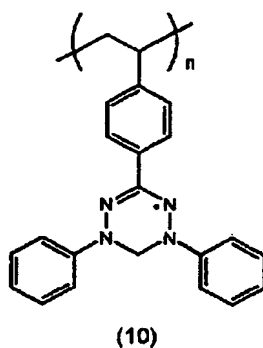
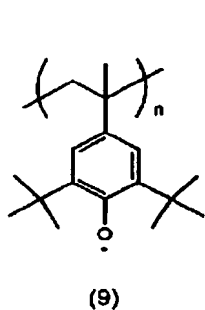
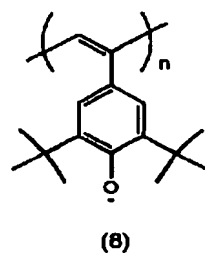
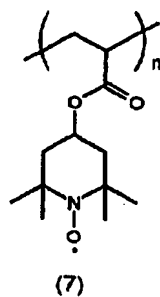
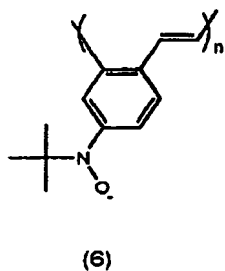
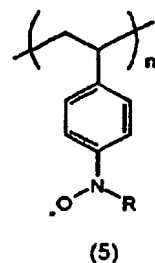
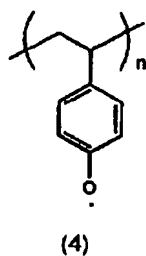
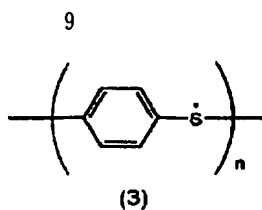
①材料1

本発明では、放電処理を行う材料として有機化合物が用いられるが、これは有機化合物を放電処理することによって、有機化合物の表面上にラジカルを生成させ、そのラジカルを利用することにより電気化学的な酸化還元反応が可能な活物質として使用することができるためである。したがって、放電処理を行う有機化合物の種類は特に制限されるものではないが、放電処理後の電気化学的な酸化還元反応が電池の充放電過程に利用できる有機化合物であることが好ましい。

【0034】また、放電処理した有機化合物は、電極活物質層を形成する場合の加工性に優れることから、一般式(1)および一般式(2)あるいはいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む高分子ラジカル化合物であることが好ましい。このような高分子ラジカル化合物としては、下記一般式(3)～(11)で表される化合物を挙げることができる。

【0035】

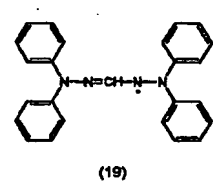
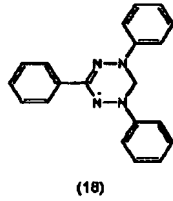
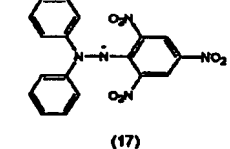
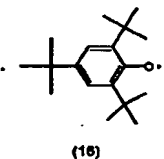
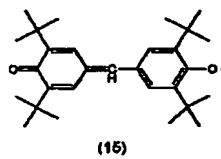
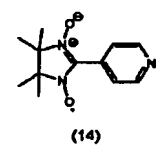
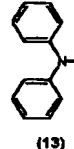
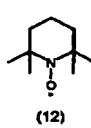
【化5】



【0036】また、放電処理した有機化合物としては、
上記の高分子ラジカル化合物以外にも下記式(12)～
(19)で表されるような低分子ラジカル化合物や、放
電処理後の容量発現の点から不飽和ラジカル化合物であ
ることが好ましい。なお、これらのラジカル化合物は、
一種単独または二種以上を混合して用いることができ
る。

【0037】

【化6】



【0038】本発明において有機化合物とは、少数の例
外を除くすべての炭素化合物の総称である。ただし、グ
ラファイト、ダイヤモンド、およびフラーレン等に代表
される炭素原子のみから発達した結晶や、ソフトカーボ
ン

ンやハードカーボン等に代表される炭素原子のみで構成される結晶が集合した多結晶では、放電処理により得られる効果は小さい。この理由は、これらの化合物では、放電処理でその表面にラジカルが形成されるものの、その後のバルク内部へのラジカルの拡散が抑制される結果、その効果が固体の表面にのみ限定されてしまうためと考えられる。一方、上記の化合物以外の一般の有機化合物では、分子性結晶も含め、表面で生成したラジカルはバルク内部に容易に拡散することが可能であり、活物質として有効に利用することができる。

【0039】②材料2

本発明では、上述のように、放電処理した有機化合物を正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として使用することができるが、エネルギー密度の観点から、特に正極の活物質として放電処理した有機化合物を用いることが好ましい。

【0040】なお、これらの有機化合物を正極および負極のどちらか一方の電極の活物質として用いる場合には、以下に挙げる材料を他の電極の活物質として用いることができる。すなわち、負極層の活物質として放電処理した有機化合物を用いる場合には、正極層の活物質として金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、および導電性高分子等が用いられる。ここで、金属酸化物としては、例えば、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等のマンガ酸リチウムもしくはスピネル構造を有するマンガ酸リチウム、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、または $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$) 等が、ジスルフィド化合物としては、ジチオグリコール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、S-トリアジン-2,4,6-トリチオール等が、また、導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等がそれぞれ挙げられる。本発明ではこれらの正極層材料を一種単独または二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0041】一方、正極層の活物質として放電処理した有機化合物を用いる場合には、負極層の活物質として、グラファイト、非晶質カーボン、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、および導電性高分子等の一種単独または二種以上の組み合わせが用いられる。これらの形状としては特に限定されず、例えば、リチウム金属では薄膜状のもの以外に、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等を使用することができる。さらに、従来公知の活物質と放電処理した有機化合物とを混合して複合活物質として用いてもよい。

【0042】(2) 補助導電材およびイオン伝導補助材
本発明では、放電処理した有機化合物を含む電極層を形成する際に、インピーダンスを低下させる目的で、補助導電材やイオン伝導補助材を混合させることもできる。これらの材料としては、補助導電材として、グラファイ

ト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられ、イオン伝導補助材として、高分子ゲル電解質、高分子固体電解質等がそれぞれ挙げられる。

【0043】(3) 結着剤

本発明では、各構成材料間の結びつきを強めるために、結着剤を用いることもできる。このような結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。

【0044】(4) 触媒

本発明では、電極反応をより潤滑に行うために、酸化還元反応を促進させる触媒を用いることもできる。このような触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子、ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、および金属イオン錯体等が挙げられる。

【0045】(5) 集電体

本発明では、負極集電体3、正極集電体4として、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、およびステンレス等の金属箔、金属平板、メッシュ状電極、および炭素電極等を用いることができる。また、このような集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。一方、上記の正極、および負極が接触しないように多孔質フィルムからなるセパレーターや不織布を用いることも好ましい。

【0046】(6) 電解質

本発明において電解質5は、負極層1と正極層2の両極間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有している。本発明では、電解質として、例えば、電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。このような電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。また、電解質の溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。なお、本発明では、これらの溶剤を一種単独または二種

類以上の混合溶剤として用いることもできる。

【0047】さらに、本発明では、電解質として固体電解質を用いることもできる。このような固体電解質に用いられる高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体などが挙げられる。なお、固体電解質は、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、高分子化合物のみでそのまま用いてもよい。

【0048】(7) 形状

また、二次電池の形状についても、活物質が放電処理した有機化合物である限り特に限定されず、円筒型電池、コイン型電池、角型電池、フィルム型電池、ボタン型電池等の形状に適用することができる。

【0049】〔製造方法〕本発明の製造方法の実施形態は、活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池の製造方法であり、放電処理による有機化合物の活物質化工程と、電極の形成工程と、エージング工程とを含む。

【0050】放電処理は、絶縁体の種類によって気体放電、液体放電、および固体放電に区別され、これらの中でも、気体放電が一般的に用いられている。また、気体放電は、気体の圧力と電流密度とによって、グロー放電、アーク放電、およびコロナ放電に分類され、さらに周波数によって直流放電、低周波放電、高周波放電、およびマイクロ波放電に分類される。

【0051】本発明において、放電処理とは、絶縁体に高電圧を印加して生じた電離現象を利用するものであれば特に限定されるものではないが、大気圧中の放電を利用したコロナ放電処理、真空中での低気圧グロー放電放電を利用したプラズマ処理およびスパッタ処理等の方法を用いることが好ましい。

【0052】また、上記方法による放電処理の際に使用する装置についても特に制限されるものではなく、材料の表面処理方法として従来から用いられている装置を使

用することができる。例えば、コロナ放電処理を行う場合には、磁気テープのベースフィルム（ポリエチレン、PET等）の表面処理や、印刷しにくいプラスチック表面に印刷する際の前処理として従来から行われているコロナ放電処理に使用されている処理装置と同様の装置を使用することができる。

【0053】本発明において、プラズマ放電処理も従来のフッ素系ポリマーの接着性改善等に用いられる装置と同様のものが使用できる。なお、プラズマ放電処理では、導入するガスの種類は特に制限されるものではないが、ガスの種類によって有機化合物に起こる変化が異なる場合がある。例えば、導入ガスに不活性ガス等を用いた場合には、有機化合物の表面が酸化したり架橋が形成される。また、反応性ガスを用いた場合には、有機化合物の分解やエッチングが起こる。さらに、有機低分子化合物等の重合性ガスを用いた場合には、プラズマ重合物の堆積が起こる。

【0054】また、一般に、低温プラズマ処理に用いられる装置には、ラジオ波（13.56MHz）を用いるものとマイクロ波（2.54GHz）を用いるものがある。このうち、マイクロ波を用いる装置は、プラズマ処理によって生成する活性種の寿命が長く、均一な処理が可能であり、ラジオ波を用いる装置は、非処理物に対する熱ストレスが小さく、不必要な副反応を抑えることが可能である。本発明ではそのどちらも利用することができる。

【0055】本発明において、スパッタ処理も従来のフッ素系ポリマーの接着性改善等に用いられる装置と同様のものが使用できる。スパッタ処理は低気圧グロー放電で生じたイオンを電界で加速して陰極ターゲットに射突させ、ターゲットの物質を叩き出して析出させる方法である。本発明では有機化合物をターゲットとして用いるスパッタエッチング処理や、金やシリコン等をターゲットとしてこれらを有機化合物上に析出させるスパッタリング処理が利用できる。このうち、スパッタエッチングはプラズマ放電処理におけるエッチング作用と類似のものであるが、発生したイオンを電界で加速する点で異なり、エッチング効果は大きい。また、本発明ではスパッタリング処理に使用するターゲットの種類は特に限定されず、金やシリコン等の従来公知の材料や各種の有機化合物が用いられる。

【0056】本発明では、有機化合物に放電処理を行う時期については特に制限されるものではない。例えば、本発明の二次電池を円筒型や角型電池として製造する場合には、電極の形成工程として、有機化合物にバインダーおよび溶剤を混合して塗料を作製する工程や、かかる塗料を集電体に塗布して集電体上に有機化合物層を形成する工程等が含まれるが、この場合、放電処理による有機化合物の活物質化工程は、塗料を作製する工程の前に行ってもよく、また、有機化合物層を形成する工程の後

で行ってもよい。

【0057】また、本発明では、放電処理によって生成したラジカル化合物は、充電または放電を伴ったエージング操作を行うことによって安定化される。したがって、エージング操作を電池形成後の放電過程で行うか、または充電過程で行うかは、ラジカル化合物とリチウム等のカチオンとの反応（塩化）が電池の充放電のいずれの過程で行われるかによって決定することができる。なお、このようなエージング操作では、放電処理によって生成したラジカル化合物が、リチウム等のカチオンと反応することによって、固体内部に拡散して行く機構が考えられている。また、本発明におけるエージング操作の条件は特に限定されないが、その効果が有効に発揮される点から室温以上で行うことが好ましく、40℃以上の加熱状態で行うことがより好ましい。

【0058】

【実施例】以下、本発明の詳細について実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）

（1）リチウムイオン二次電池の作製

ポリアクリロニトリル1gを50gのジメチルホルムアミドに溶解し、これに補助導電材としてグラファイト粉末60mgをさらに添加し、全体が均一になるまで混合したところ、黒色のスラリーが得られた。このスラリー2gをリード線を備えたアルミニウム箔（面積：1.5cm×1.5cm、厚さ：100μm）の表面上に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開し、120℃で6時間乾燥させたところ、溶剤のジメチルホルムアミドが蒸発し、アルミニウム箔上にポリアクリロニトリルを含む電極層が形成された。

【0059】続いて、このようにして得られた電極層にコロナ放電処理を行った。コロナ放電処理装置としては、春日電気社製、HFSSµ103を使用し、高周波電源電圧200V、出力周波数30kHz、電極間の電位差40kVの条件で、5分間放電処理を行った。

【0060】次に、電解質塩として1mol/lのLiPF₆を含んだエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶液（混合比1：1）1.400mgにフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体600mgを混合し、テトラヒドロフラン11.3gを加えて室温で攪拌した。フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が溶解した後、段差をつけたガラス板上に塗布し、室温で一時間放置してテトラヒドロフランを自然乾燥させ、厚さが1mmのキャストフィルムを得た。このゲル電解質フィルムを2.0cm×2.0cmに切り出し、先に作製したポリアクリロニトリルを含む電極層に積層し、さらに、リード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔（リチウム膜厚30μm、銅箔の膜厚20μm）を重ね合わせた。その後、全体を厚さ5mm

のポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0061】（2）リチウムイオン二次電池の評価
以上のように作製したリチウムイオン二次電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧が2.5Vであり、直ちに0.01mAの定電流で1.0Vまでの放電を行った。この電池を45℃でエージング処理し、次いで、コロナ放電処理したポリアクリロニトリルを含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、2.3V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0062】（比較例1）実施例1と同様に、ポリアクリロニトリルおよびグラファイト粉末を混合して得られる黒色のスラリーをアルミニウム箔表面に展開して、ポリアクリロニトリルを含む電極層を得た。この電極層にコロナ放電を行うことなく実施例1で使用したゲル電解質層を積層し、実施例1と同様の方法でリード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0063】以上のように作製したリチウムイオン二次電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧は0Vであった。また、ポリアクリロニトリルを含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、電圧平坦部は認められず、電池として動作しないことが確認された。

【0064】（実施例2）

（1）リチウムイオン二次電池の作製

実施例1で使用したポリアクリロニトリルの代わりに、ポリフッ化ビニリデン粉末（エルファトケム（株）製Kynar301F、粒径0.2μm）をポリエチレンフィルム上に均一に広げ、実施例1と同様の装置および条件でコロナ放電処理を行った。

【0065】次に、コロナ放電処理したポリフッ化ビニリデン粉末1gを50gのN-メチルピロリドンに分散させ、これに補助導電材としてグラファイト粉末60mgをさらに添加して全体が均一になるまで混合したところ、黒色のスラリーが得られた。続いて、このスラリー2gをリード線を備えたアルミニウム箔（面積：1.5cm×1.5cm、厚さ：100μm）の表面上に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開して、120℃で6時間減圧乾燥させたところ、溶剤が蒸発し、アルミニウム箔上にコロナ放電処理したポリフッ化ビニリデン微粒子を含む電極層が形成された。

【0066】この電極層に実施例1で使用したゲル電解

質層を積層し、実施例Iと同様の方法でリード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0067】(2) リチウムイオン二次電池の評価
以上のように作製したリチウムイオン二次電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧が1.8Vであり、直ちに0.01mAの定電流で1.0Vまでの放電を行った。この試料を45℃でエージング処理し、次いで、コロナ放電処理したポリフッ化ビニリデンを含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、1.8V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能で、二次電池として動作することがわかった。

【0068】(実施例3) 平均粒径15 μ mのポリビニルフェノールの多孔性ポリマービーズをポリエチレンフィルム上に均一に広げ、プラズマCVD装置の反応容器内に導入した。プラズマ処理には、導入ガスとして酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを用い、酸素分圧70%、ガス流量15cm³/分、チャンパー内圧力6.67Pa、RF出力25Wの条件で2時間処理を行った。

【0069】次に、得られたプラズマ放電処理したポリビニルフェノールの多孔性ポリマービーズ1gを50gのN-メチルピロリドンに分散させ、これに補助導電材としてグラファイト粉末60mgおよびバインダーとしてポリフッ化ビニリデン10mgをそれぞれ添加して全体が均一になるまで混合したところ、黒色のスラリーが得られた。このスラリー2gを、リード線を備えたアルミニウム箔(面積:1.5cm \times 1.5cm、厚さ:100 μ m)の表面上に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開し、120℃で6時間減圧乾燥させたところ、溶剤が蒸発しアルミニウム箔上にプラズマ放電処理したポリビニルフェノールの多孔性ポリマービーズを含む電極層が形成された。

【0070】この電極層に実施例Iで使用したゲル電解質層を積層し、実施例Iと同様の方法でリード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0071】(2) リチウムイオン二次電池の評価
以上のように作製した電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧が2.2Vであり、直ちに0.01mAの定電流で1.0Vまでの放電を行った。この試料を45℃でエージング処理し、次いで、プラズマ放電処理したポリビニルフェノールの多孔性ポリマービーズを含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、2.2V付近に電圧平坦部が認められ、電池として

動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0072】(実施例4)

(1) リチウムイオン二次電池の作製

2, 6-ジブチルフェノールのモノエステル付加物(旭電化(株)製、アデカスタブAO-50)の白色粉末をポリエチレンフィルム上に均一に広げ、プラズマCVD装置の反応容器内に導入した。プラズマ処理には、導入ガスとしてアルゴンガスを用い、ガス流量15cm³/分、チャンパー内圧力6.67Pa、RF出力25Wの条件で2時間処理を行った。

【0073】次に、得られたプラズマ放電処理した2, 6-ジブチルフェノールのモノエステル付加物1gを50gのN-メチルピロリドンに分散させ、これに補助導電材としてグラファイト粉末60mgおよびバインダーとしてポリフッ化ビニリデン10mgをそれぞれ添加して全体が均一になるまで混合したところ、黒色のスラリーが得られた。このスラリー2gをリード線を備えたアルミニウム箔(面積:1.5cm \times 1.5cm、厚さ:100 μ m)の表面上に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開し、120℃で6時間減圧乾燥させたところ、溶剤が蒸発しアルミニウム箔上にプラズマ放電処理した2, 6-ジブチルフェノールのモノエステル付加物を含む電極層が形成された。

【0074】この電極層に実施例Iで使用したゲル電解質層を積層し、実施例Iと同様の方法でリード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0075】(2) リチウムイオン二次電池の評価
以上のように作製した電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧が2.6Vであり、直ちに0.01mAの定電流で1.0Vまでの放電を行った。この試料を45℃でエージング処理し、次いで、プラズマ放電処理した2, 6-ジブチルフェノールのモノエステル付加物を含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、2.6V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0076】(実施例5)

(1) リチウムイオン二次電池の作製

平均分子量2,000のピロガロールアセトン縮合体1gを50gのN-メチルピロリドンに溶解させ、これに補助導電材としてグラファイト粉末60mgをさらに添加し、全体が均一になるまで混合したところ黒色のスラ

リーが得られた。このスラリー 2 g をリード線を備えたアルミニウム箔（面積：1.5 cm×1.5 cm、厚さ：100 μm）の表面上に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開し、120℃で6時間減圧乾燥させたところ、溶剤が蒸発しアルミニウム箔上にピロガロールアセトン縮合体を含む電極層が形成された。

【0077】次に、この電極層にスパッタ処理を行った。試料をプラズマ CVD 装置の反応容器内に導入し、スパッタ処理には、導入ガスとしてアンモニアガスを用い、ガス流量 10 cm³/分、チャンバー内圧力 6.67 Pa、RF 出力 25 W の条件で 6 時間処理を行った。なお、RF 電極の対極には、厚さ 100 μm の Al 箔を貼り付けた。その結果、スパッタエッチングされたピロガロールアセトン縮合体を含む電極層、およびスパッタリングされたピロガロールアセトン縮合体を含む電極層が得られた。

【0078】この 2 種類の電極層のそれぞれに実施例 I で使用したゲル電解質層を積層し、実施例 I と同様の方法でリード線を備えたりチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0079】(2) リチウムイオン二次電池の評価
以上のように作製したリチウムイオン二次電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧はスパッタエッチングした電極層では 2.8 V であり、またスパッタリングした電極層では 2.1 V であり、直ちに 0.005 mA の定電流で 1.0 V までの放電を行った。これらの試料を 45℃でエージング処理し、次いで、スパッタエッチ

ング、およびスパッタリング処理したピロガロールアセトン縮合体を含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.005 mA の定電流で充放電試験を行った。その結果、電圧平坦部がスパッタエッチングした電極層では 2.8 V、またスパッタリングした電極層では 2.1 V にそれぞれ認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、これらの電池を繰り返し充放電したところ、10 サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0080】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の二次電池は活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池であって、正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として、放電処理した有機化合物を含有するため、エネルギー密度が大きく安定性、安全性に優れた二次電池を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

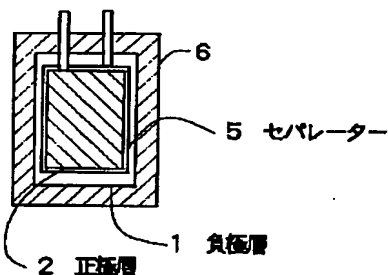
【図 1】本発明の二次電池の一実施形態を示す正面断面図である。

【図 2】本発明の二次電池の一実施形態を示す中央縦断面図である。

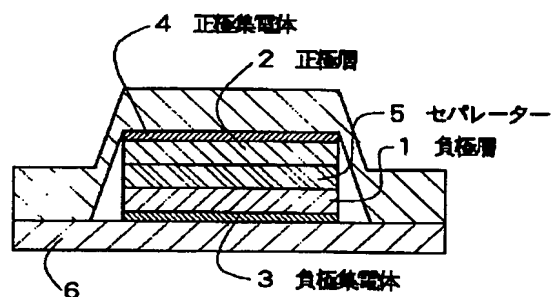
【符号の説明】

- 1 負極層
- 2 正極層
- 3 負極集電体
- 4 正極集電体
- 5 電解質層を含むセパレーター
- 6 封止材

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 森岡 由紀子
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 坂内 裕
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72)発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK16 AL07
AL16 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ03 BJ04 BJ16 CJ14 EJ12
HJ00 HJ02
5H050 AA07 AA08 AA19 BA17 BA18
CA08 CA20 CB08 CB20 DA11
EA10 EA24 EA28 GA15 HA00
HA02